

AN 1992:60956 CAPLUS
DN 116:60956
TI Epoxy resin adhesives
IN Kanekawa, Shuichi; Ikushima, Tadashi; Yamaguchi, Akira
PA Sumitomo Chemical Co., Ltd., Japan
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
CODEN: JKXXAF

DT Patent
LA Japanese
IC ICM C09J163-00
ICS C08G059-50; C08L063-00; C09J163-00
CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)
FAN.CNT 1

| | PATENT NO. | KIND | DATE | APPLICATION NO. | DATE |
|------|----------------|------|----------|-----------------|----------|
| PI | JP 03192182 | A2 | 19910822 | JP 1989-333151 | 19891221 |
| PRAI | JP 1989-333151 | | 19891221 | | |

AB Title adhesives with improved heat resistance are composed of (A) 100 parts liq. epoxy resins contg. .gtoreq.1 N,N-diglycidylamine group(s),

(B) 20-160 parts bisphenol epoxy resins, (C) 0.5-1.5 equiv (vs. glycidyl) diaminodiphenyl sulfone, and (D) 15-60% inorg. fillers with av. diam. 1-100 .mu.m. Thus, Sumiepoxy ELM 434

(tetraglycidyl-diaminodiphenylmethane

, 117 epoxy equiv) 100, Epomik R 710 (bisphenol AD epoxy resin, 174 epoxy equiv) 67, 4,4'-diaminodiphenyl sulfone (I) 38, BF3.cntdot.monochloramine complex 2.5, and powd. Al2O3 (av. diam. 36-.mu.m) 250 parts were kneaded at 80.degree. to obtain an adhesive, which was then applied to adhere metal plates. It showed pulling shear strength 220 kg/cm2 initially and 190 kg/cm2 after 1500 h at 210.degree., vs. 220 and 65, resp., for the adhesive contg. 7 parts 2-ethyl-4-methylimidazole instead of 38 parts I.

ST epoxy resin blend adhesive heatproof

IT Adhesives

(contg. diglycidylamino group-contg. epoxy resins and bisphenol type epoxy resins and diaminodiphenyl sulfones and inorg. fillers, with

good

heat resistance)

IT Epoxy resins, uses

RL: USES (Uses)

(diglycidylamino group-contg., adhesives contg., with good heat resistance)

IT Heat-resistant materials

(adhesives, contg. diglycidylamino group-contg. epoxy resins and bisphenol type epoxy resins and diaminodiphenylsulfones and inorg. fillers)

IT Epoxy resins, uses

RL: USES (Uses)

(bisphenol-based, adhesives contg., with good heat resistance)

IT Adhesives

(heat-resistant, contg. diglycidylamino group-contg. epoxy resins and bisphenol type epoxy resins and diaminodiphenylsulfones and inorg. fillers)

IT 80-08-0, Sumicure S 599-61-1, 3,3'-Diaminodiphenylsulfone

25068-38-6, Sumiepoxy ELA 128 (31305-88-1) Sumiepoxy ELM

120 31305-94-9, Sumiepoxy ELM 434 65581-98-8, Epiclon 830

100920-90-9, Epomik R 710 114731-82-7, Sumiepoxy ELM 100

RL: USES (Uses)

(adhesives contg., with good heat resistance)

JP 3-192182

No prev. abstracts
of Japan
translation

11/18/03

K

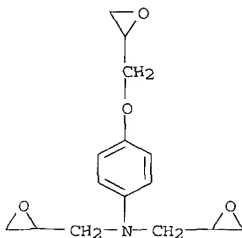
22% anep
14.9%
8.4% an

100
67
38
250
455

sdh
SDPS
T8AP
reg #

RN 31305-88-1 REGISTRY
 CN Oxiranemethanamine, N-[4-(oxiranylmethoxy)phenyl]-N-(oxiranylmethyl)-,
 homopolymer (9CI) (CA INDEX NAME)
 OTHER CA INDEX NAMES:
 CN Aniline, p-(2,3-epoxypropoxy)-N,N-bis(2,3-epoxypropyl)-, polymers (8CI)
 OTHER NAMES:
 CN 4-(Diglycidylamino)phenyl glycidyl ether polymer
 CN AFG 93
 CN Araldite 0500
 CN Araldite 0510
 CN Araldite ERL 510
 CN Araldite HY 500HC
 CN Araldite MY 0500
 CN Araldite MY 0510
 CN CG 0510
 CN EAF
 CN EP 630
 CN Epikote 630
 CN Epikote YX 4
 CN Epon 1076
 CN Epon HPT 1076
 CN ERL 0500
 CN ERL 0510
 CN ERLA 0510
 CN MY 0510
 CN N,N,O-Triglycidyl-p-aminophenol polymer
 CN p-(2,3-Epoxypropoxy)-N,N-bis(2,3-epoxypropyl)aniline polymer
 CN Triglycidyl-p-aminophenol homopolymer
 CN Triglycidyl-p-aminophenol polymer
 DR 113065-72-8, 61287-58-9, 37294-20-5, 37318-11-9, 137903-09-4, 182077-76-5
 MF (C15 H19 N O4)x
 CI PMS, COM
 PCT Epoxy resin, Polyamine, Polyether
 LC STN Files: CA, CAPLUS, CHEMLIST, CIN, IFICDB, IFIPAT, IFIUDB, MEDLINE,
 PROMT, RTECS*, TOXCENTER, USPAT2, USPATFULL
 (*File contains numerically searchable property data)
 Other Sources: NDSL**, TSCA**
 (**Enter CHEMLIST File for up-to-date regulatory information)

CM 1
 CRN 5026-74-4
 CMF C15 H19 N O4



WEST**End of Result Set** **Generate Collection** **Print**

L18: Entry 1 of 1

File: DWPI

Aug 22, 1991

DERWENT-ACC-NO: 1991-290883
DERWENT-WEEK: 199140
COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Epoxy resin adhesive with good adhesion at high temp. - contg. liq. epoxy! resin with N,N-di:glycidyl-amino gps., bisphenol epoxy! resin, di:amino:di:phenyl-sulphone and inorganic filler

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

SUMITOMO CHEM IND KK

CODE

SUMO

PRIORITY-DATA: 1989JP-0333151 (December 21, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 03192182 A

August 22, 1991

000

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 03192182A

December 21, 1989

1989JP-0333151

INT-CL (IPC): C08G 59/50; C08L 63/00; C09J 163/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03192182A

BASIC-ABSTRACT:

A new epoxy resin adhesive comprises 100 wt. pts. liquid epoxy resin having at least one N, N-diglycidylamino gp. in its molecule, 20 - 160 wt. pts. bisphenol type epoxy resin, diaminodiphenylsulphone (compounding ratio: 0.5 - 1.5 times of equivalent ratio to glycidyl group), and 15 - 60 vol. % inorganic filler (average particle size: 1 - 100 microns).

USE/ADVANTAGE - The adhesive is used for electrical equipment, heating apparatus and structural materials used for civil engineering and buildings, etc. Since the epoxy resin adhesive is in a liquid state, adhesion is easy and can be achieved at comparatively low temp. in a short time. The adhesive has good heat resistance. Moreover, the adhesive force endures for a long time in a high temp. environment. Since it has high tenacity, the adhesive has good crack resistance, so it is resistant to the thermal shock, and therefore, can be applied to electrical equipment influenced by heat, i.e. structural material in the heating furnace, e.g., adhesion of the wall tiles in the furnace, adhesion of high temps. parts in the civil engineering and building.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: EPOXY RESIN ADHESIVE ADHESIVE HIGH TEMPERATURE CONTAIN LIQUID POLYEPOXIDE RESIN N N DI GLYCIDYL AMINO GROUP BISPHENOL POLYEPOXIDE RESIN DI AMINO DI PHENYL SULPHONE INORGANIC FILL

DERWENT-CLASS: A21 A81 A85 G03

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-192182

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)8月22日

C 09 J 163/00
C 08 G 59/50
C 08 L 63/00
C 09 J 163/00

J F M
N J K
N J W
J F L

8416-4 J
8416-4 J
8416-4 J
8416-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 エポキシ樹脂接着剤

⑯ 特 願 平1-333151

⑰ 出 願 平1(1989)12月21日

⑱ 発 明 者 金 川 修 一 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
⑲ 発 明 者 幾 島 忠 司 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
⑲ 発 明 者 山 口 晃 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
⑳ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
㉑ 代 理 人 弁理士 諸 石 光 熙 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

エポキシ樹脂接着剤

2. 特許請求の範囲

- (1) ①一分子内に、少なくとも一個のN、N-ジグリシジルアミノ基を有する液状エポキシ樹脂：100重量部
②ビスフェノール型エポキシ樹脂：20～160重量部
③ジアミノジフェニルスルホン：グリシジル基に対する当量比の0.5～1.5倍
④平均粒径1～100μmの無機充填剤：15～60容量%

からなるエポキシ樹脂接着剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電気機器、加熱装置や土木建築の構造物などに用いられるエポキシ樹脂接着剤に関する。

(従来の技術)

エポキシ樹脂接着剤は、優れた接着剤やバランスの取れた種々の物性をもつことから、あらゆる産業分野、レジャー用品や家庭用まで幅広く使用されている。

エポキシ樹脂系接着剤は、エポキシ樹脂、硬化剤、充填剤、その他の添加剤と組合せた配合物であり、これら配合素材の種類と量、及び組合せなどの配合技術が接着剤の特性を決める。

これらの一般論は、過去数多くの文献に示されている。

最近では、例えば「工業材料」第37巻第12号(1989年9月臨時増刊号)175頁～184頁エポキシ樹脂系接着剤；日刊工業新聞社刊がある。

特開昭60-260669号公報には、耐熱性エポキシ樹脂系接着剤として、トリスフェノールのトリグリシジルエーテル、他の多官能エポキシ樹脂、硬化剤として芳香族ジアミン、無機充填剤とからなる組成物が開示されている。

また、特開昭59-89380号公報、特開昭60-790

79号公報にはエポキシ樹脂にゴム成分を分散させたエポキシ樹脂系接着剤組成物が開示されている。

(発明が解決しようとする課題)

特開昭 60-260669号公報に開示されている接着剤組成物は、室温ではほとんど固形であるため、塗布による接着が困難であり、その上液状の硬化剤を用いて液状接着剤にするとポットライフが短くなり作業性が悪い。

また、硬化した接着剤成分は靱性が充分でなく、熱衝撃に弱い。

また、特開昭59-89380号公報、特開昭60-79079号公報に開示されているゴム分散系の組成物では、硬化した接着剤成分が高温度領域での機械的強度が低くなるため高温度で高強度の接着力を持続しえない。

(課題を解決するための手段)

本発明は、一分子内に少なくとも一個のN、N-ジグリシジルアミノ基を有する液状エポキシ樹脂；100重量部、

ビスフェノール型エポキシ樹脂；20～160重量部、

ジアミノジフェニルスルホン；グリシジル基に対する当量比の0.5～1.5倍、

平均粒径1～100 μ mの無機充填剤；15～60容量%、からなるエポキシ樹脂接着剤を提供するものである。

本発明の、一分子内に少なくとも一個のN、N-ジグリシジルアミノ基を有する液状エポキシ樹脂を例示すると、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルアミノフェノール、トリグリシジルアミノクレゾール、ジグリシジルアニリン、テトラグリシジルビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジルビスアミノメチルベンゼンがあげられる。

これらはスミ○エポキシELM434、スミ○エポキシELM120、スミ○エポキシELM100(以上住友化学工業㈱製)、エビコト○YX-4(油化シェル社製)、GAN(日本化薬㈱製)、TETRAD-C(三菱ガス化

学㈱製)として市販されているものである。

これらは、単独または2種以上を混合して使用することも出来る。

ビスフェノール型エポキシ樹脂は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂及び、ビスフェノールF型エポキシ樹脂が例示される。

具体的には、スミ○エポキシELA128(住友化学工業㈱製)、エボミック○R710(三井石油化学工業㈱製)、エビクロン○830(大日本インキ化学㈱製)として市販されている。

これらビスフェノール型エポキシ樹脂は、各々単独または2種以上を混合して使用することが出来る。

ビスフェノールA型エポキシ樹脂の場合、固型のものも接着剤として液状となる程度までなら使用出来るが液状のほうが作業性が良く好ましい。

本発明において、N、N-ジグリシジルアミ

ノ基を少なくとも1個分子内に有する液状エポキシ樹脂100重量部に対して、ビスフェノール型エポキシ樹脂は、20～160重量部配合する。

ビスフェノール型エポキシ樹脂の配合量が20重量部未満では接着強度が低下し、かつ靱性が低下し硬化物の耐クラック性が低下する。

160重量部を超えると耐熱性が低くなり高温での接着力が低下する。

本発明で使用されるジアミノジフェニルスルホンは、エポキシ樹脂の硬化剤であり、4,4'-ジアミノジフェニルスルホンまたは3,3'-ジアミノジフェニルスルホンあるいはこれらの混合物である。

そしてその量は、全エポキシ樹脂中のグリシジル基に対し、当量の0.5～1.5倍に相当する量である。

特に好ましくは0.7～1.2倍である。

0.5未満であったり、1.5を超えると接着力が低下して好ましくない。

本発明の無機充填剤としては、溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、チタン酸雲母、タルク、カオリン、アルミニウム粉、鉄粉等であり、粉砕品及び球形状のものが含まれる。

これらは、各々単独または2種以上を混合して使用することが出来る。

平均粒子径は1~100 μ mの範囲である。

1 μ m未満では粘度が高くなり操作性が悪くなり、100 μ mを超えると接着力が減少する。

なお、これら無機充填剤はシランカップリング剤等表面処理したものも含まれる。

無機充填剤の量は全体の15~60容量%である。

15容量%未満では、接着後の耐クラック性が劣り、60容量%を超えると接着力が低減すること、粘度が高くなり操作性が悪くなる。

本発明にあたっては、必要に応じ硬化促進剤を用いてもよい。

該硬化促進剤としてはルイス酸のアミン錯体、

例えば三弗化ホウ素アミン錯体が好適である。

その量はエポキシ樹脂100重量部に対して0.5~3重量部である。

本発明の接着剤には他の添加剤、例えば着色剤、カップリング剤、消泡剤等を適宜配合することが出来る。

以上の構成成分により、エポキシ樹脂接着剤とするには、エポキシ樹脂組成物を形成させる周知の混合方法により均一に混合すればよい。

(発明の効果)

本発明のエポキシ樹脂接着剤は、液状で接着操作が容易であり、かつ比較的低温で短時間で硬化により接着が可能である。

高温において、接着性に優れ、いわゆる耐熱性が優れている。

しかも高温環境下で長時間接着力が持続する。また粘性が高いので耐クラック性に優れるのことから熱衝撃に対しても耐性がある。

従って熱のかかる電気機器、加熱炉の構造材料、例えば炉内の壁タイルの接着や、土木建築

においても高温部の接着など高温環境下広範な分野への適用が可能である。

(実施例)

・接着性の評価は、JIS K6850 に準じ、2mm厚味の鉄板を用いて重ね合せ部(12.5×25mm)に接着剤組成物を塗付し180℃、2時間硬化を行ったものを試片とし、引張り速度1mm/分で試験片を引張り剪断接着強度を測定した。

・試験片の温度は25℃のほか、耐熱性の評価として250℃に於ける引張り剪断接着強度を測定した。

・高温環境下における接着剤性能の持続性の評価として試験片を210℃で1500時間保持した後、25℃にて同様に引張りせん断接着強度を測定した。

・得られた接着剤の粘度は、E型粘度計(東京計器㈱製)を用い、60℃で測定した。

実施例1

テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン(スミ○エポキシE1M434、エポキシ当量

117、住友化学工業㈱製)100重量部、ビスフェノールA D型エポキシ樹脂(エポミック○R710、エポキシ当量174、三井石油化学工業㈱製)67重量部、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(スミキュア○S住友化学工業㈱製)38重量部、三弗化ホウ素モノエタノールアミン錯体2.5重量部、アルミナ粉(A-21、平均粒子径36 μ m、住友化学工業㈱製)250重量部(26容量%)を80℃に加温した4インチラール混練機を用いて5分間混合し、接着剤を調製した。

得られた接着剤の粘度は150ボイズであった。

続いて、接着性の評価をおこなった。

結果を第1表に示す。

実施例2

4,4'-ジアミノジフェニルスルホンの量を110重量部、アルミナ粉を200重量部(17容量%)とした以外は、実施例1と同様にして接着剤を調製した。

特開平3-192182(4)

得られた接着剤の粘度は400ポイズであった。

続いて、接着性の評価をおこなった。

結果を第1表に示す。

実施例3

トリグリシジル-*m*-アミノフェノール(スミ○エポキシE1M120、エポキシ当量123、住友化学工業㈱製)100重量部、ビスフェノールD型エポキシ樹脂(エピクロン®830、エポキシ当量175、大日本インキ化学㈱製)67重量部、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン(3,3'-DAS、三井東圧化学工業㈱製)57重量部、アルミナ粉250重量部(25容量%)を、実施例1と同様にしてエポキシ樹脂接着剤を調整した。

得られた接着剤の粘度は140ポイズであった。

続いて、接着性の評価をおこなった。

結果を第1表に示す。

実施例4

し、エポキシ樹脂接着剤を調整した。

得られた接着剤の粘度は20ポイズであった。

続いて、接着性の評価をおこなった。

結果を第1表に示す。

実施例6

スミ○エポキシE1H434を50重量部、スミ○エポキシE1H100を50重量部、エポミック®R710を67重量部、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン60重量部、アルミナ粉250重量部(24容量%)を実施例1と同様に実施し、エポキシ樹脂接着剤を調整した。

得られた接着剤の粘度は120ポイズであった。

続いて、接着性の評価をおこなった。

結果を第1表に示す。

比較例1

スミ○エポキシE1M100を100重量部、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン48重量部、三弗化ホウ素モノエタノールアミン錯体1.5重量部、アルミナ粉150重量部(23容

トリグリシジル-*p*-アミノクレゾール(スミ○エポキシE1M100、エポキシ当量106、住友化学工業㈱製)100重量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(スミ○エポキシE1A-128、エポキシ当量184、住友化学工業㈱製)25重量部、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン44重量部、三弗化ホウ素モノエタノールアミン錯体2重量部、アルミナ粉を825重量部(59容量%)を実施例1と同様に実施し、エポキシ樹脂接着剤を調整した。

得られた接着剤の粘度は700ポイズであった。

続いて、接着性の評価をおこなった。

結果を第1表に示す。

実施例5

スミ○エポキシE1M100を100重量部、エポミック®710を150重量部、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン75重量部、三弗化ホウ素モノエタノールアミン錯体3.8重量部、アルミナ粉225重量部(16容量%)を実施

量%)を計量し実施例1と同様に実施し、エポキシ樹脂接着剤を調整した。

得られた接着剤の粘度は100ポイズであった。

続いて、接着性の評価をおこなった。

結果を第1表に示す。

比較例2

スミ○エポキシE1M434を100重量部、スミ○エポキシE1M128を230重量部、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン100重量部、三弗化ホウ素モノエタノールアミン錯体5重量部、アルミナ粉500重量部(25容量%)を実施例1と同様にしてエポキシ樹脂接着剤を調整した。

得られた接着剤の粘度は200ポイズであった。

続いて、接着性の評価をおこなった。

結果を第1表に示す。

比較例3

実施例1の4,4'-ジアミノジフェニルス

特開平3-192182(5)

ルホン38重量部に代えて、2-エチル-4-メチルイミダゾール（キュアゾール2E4M2、西国化成製）7重量部を用いた以外は、実施例1と同様にしてエポキシ樹脂接着剤を調整した。

得られた接着剤の粘度は210ポイズであった。

続いて、接着性の評価をおこなった。

結果を第1表に示す。

比較例4

スミ○エポキシE1A128を100重量部、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン27重量部、アルミナ粉150重量部（26容量%）を計量し実施例1と同様に実施し、エポキシ樹脂接着剤を調整した。

得られた接着剤の粘度は170ポイズであった。

続いて、接着性の評価をおこなった。

結果を第1表に示す。

比較例5

スミ○エポキシE1M120を100重量部、エピクロン○830を67重量部、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン34重量部、三光化ホウ素モノエタノールアミン錯体2.5重量部、カルボキシ基含有ブタジエン-アクリロニトリル共重合体（Hycar○CTBN1300×13、宇部興産製）85重量部、アルミナ粉250重量部（17容量%）を実施例1と同様に実施し、エポキシ樹脂接着剤を調整した。

得られた接着剤の粘度は260ポイズであった。

続いて、接着性の評価をおこなった。

結果を第1表に示す。

表 1

| | 引張りせん断強度 (kg/cm) | | |
|------|------------------|------|------------------|
| | 25℃ | 250℃ | 210℃、1500時間後の25℃ |
| 実施例1 | 220 | 160 | 190 |
| 実施例2 | 210 | 155 | 196 |
| 実施例3 | 190 | 140 | 170 |
| 実施例4 | 210 | 170 | 184 |
| 実施例5 | 180 | 132 | 170 |
| 実施例6 | 212 | 164 | 192 |
| 比較例1 | 230 | 186 | 100 |
| 比較例2 | 190 | 120 | 70 |
| 比較例3 | 220 | 177 | 65 |
| 比較例4 | 184 | 91 | 60 |
| 比較例5 | 220 | 100 | 208 |